

19.01.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 1 月 1 1 日  
Date of Application:

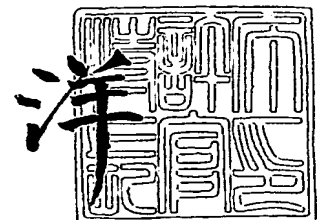
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 8 1 5 8 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 8 1 5 8 3 ]

出 願 人            昭 和 電 工 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 0 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03510-511  
【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特許出願  
【提出日】 平成15年11月11日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県日進市五色園 3 - 2 1 1 0  
    【氏名】 後藤 俊夫  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県日進市藤塚 6 - 1 7 6  
    【氏名】 堀 勝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛知県小牧市林 1 7 5 4 - 1 5  
    【氏名】 永井 幹雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002004  
    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100081994  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103218  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 牧村 浩次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100107043  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高畑 ちより  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110917  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 鈴木 亨  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 014535  
    【納付金額】 21,000円  
【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「電子デバイス製造プロセスで使用するエッチングガスの代替ガス・システム及び代替プロセスの研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9815946

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

カーボン材料を内設したチャンバーに $F_2$ ガスまたは $F_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入し、該カーボン材料にバイアス電圧を印加することにより該カーボン材料から炭素原子を供給して高密度のラジカルを発生させるラジカル発生方法であって、該カーボン材料に600V以下のバイアス電圧を印加することによって $CF_3$ ラジカルを選択的に形成させて高純度の $CF_3$ ラジカルを発生させることを特徴とするラジカル発生方法。

**【請求項 2】**

前記炭素原子が前記カーボン材料のマグネトロンスパッタリングにより発生することを特徴とする請求項 1 に記載のラジカル発生方法。

**【請求項 3】**

前記バイアス電圧が、高周波と低周波を並列に接続した二周波結合マグネトロンにより前記カーボン材料に印加されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のラジカル発生方法。

**【請求項 4】**

前記バイアス電圧が、480～600Vであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のラジカル発生方法。

**【請求項 5】**

カーボン材料を内設したチャンバーに $F_2$ ガスまたは $F_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入し、該カーボン材料にバイアス電圧を印加することにより該カーボン材料から炭素原子を供給して高密度のラジカルを発生させるラジカル発生方法であって、前記チャンバー内に発生したラジカルの赤外吸収スペクトルを測定しながら該カーボン材料に印加するバイアス電圧を調節することによって、 $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルと $CF$ ラジカルとの割合を任意に制御することを特徴とするラジカル発生方法。

**【請求項 6】**

前記炭素原子が前記カーボン材料のマグネトロンスパッタリングにより発生することを特徴とする請求項 5 に記載のラジカル発生方法。

**【請求項 7】**

前記バイアス電圧が、高周波と低周波を並列に接続した二周波結合マグネトロンにより前記カーボン材料に印加され、かつ該低周波の出力を調節することによって調節されることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のラジカル発生方法。

**【請求項 8】**

請求項 1～4 のいずれかに記載のラジカル発生方法により発生させた高純度の $CF_3$ ラジカルを用いてシリコン酸化膜をエッチングすることを特徴とするシリコン酸化膜のエッチング方法。

**【請求項 9】**

請求項 5～7 のいずれかに記載のラジカル発生方法により発生させた $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルとを含むラジカルを用いてシリコン酸化膜とレジストとからなる膜をエッチングするエッチング方法であり、 $CF_3$ ラジカル密度と $CF_2$ ラジカル密度との比( $CF_3/CF_2$ )が10以下であることを特徴とするエッチング方法。

**【請求項 10】**

印加電極と対向電極とが内設されたチャンバーと、該チャンバーに $F_2$ ガスまたは $F_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給する手段とを有するラジカル発生装置であって、

前記印加電極がカーボン材料からなり、かつ該印加電極には高周波電源と低周波電源とを並列に接続した二周波結合マグネトロンが接続され、

前記チャンバーには、赤外吸収分光装置から照射されるIRレーザーが前記印加電極と対向電極との間を通過するように、赤外吸収分光装置が接続されていることを特徴とするラジカル発生装置。

**【請求項 11】**

印加電極と基板搭載用電極とが内設されたチャンバーと、該チャンバーに $F_2$ ガスまた

はF<sub>2</sub>ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給する手段とを有するエッチング装置であって

、  
前記印加電極がカーボン材料からなり、かつ該印加電極には高周波電源と低周波電源とを並列に接続した二周波結合マグネトロンが接続され、

前記基板搭載用電極にはエッチング基板を搭載することができ、

前記チャンバーには、赤外吸収分光装置から照射されるIRレーザーが前記印加電極と基板搭載用電極との間を通過するように、赤外吸収分光装置が接続されていることを特徴とするエッチング装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ラジカル発生方法およびこれを利用したエッチング方法、ならびにこれらに用いる装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高密度 $CF_3$ ラジカルの発生方法およびこの方法により発生した $CF_3$ ラジカルを用いたエッチング方法、ならびにこれらに用いる装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、半導体製造プロセスでは、エッチングガスやクリーニングガスとして、パーフルオロカーボン(PFC)ガスが用いられてきた。しかしながら、このPFCは大気寿命が長く、地球温暖化係数が非常に大きいため、地球温暖化の原因の1つとされ、代替ガスの開発や、新たなエッチングシステムの開発が望まれてきた。

## 【0003】

また、PFCガスをプラズマ化した場合、このプラズマ中には $CF$ ラジカル、 $CF_2$ ラジカル、 $CF_3$ ラジカルなどの複数種のラジカルが存在する。これらのラジカル種のうち、 $CF_3$ ラジカルは、シリコン酸化膜( $SiO_2$ )のプラズマエッチングプロセスにおいて、そのエッチング速度が他のラジカル種に比べて速いことが知られている(非特許文献1)。このため、 $CF_3$ ラジカルを選択的に発生させることは、エッチングプロセスの効率化の観点から重要な課題であった。また、従来のプラズマエッチングプロセスでは、 $SiO_2$ /レジストからなるエッチング基板の $SiO_2$ 膜に対するエッチング選択性が低いという問題点もあった。このため、 $SiO_2$ 膜に対してエッチング選択性の高いプラズマエッチングプロセスの開発が望まれていた。

## 【0004】

しかしながら、従来のPFCガスをを用いたプラズマエッチングプロセスでは、特定のラジカル種を選択的に発生させることは困難であり、 $SiO_2$ 膜に対するエッチング選択性を向上させることは不可能であった。そこで、 $CF_3$ ラジカルを選択的に発生させることができる新たなラジカル発生方法およびこの方法を用いたエッチングシステムの開発が望まれていた。

## 【0005】

ところで、特許文献1には、上部電極(印加電極)としてカーボン材料を用いたエッチング方法およびエッチング装置が開示されている。このエッチング方法は、エッチング種として塩素ラジカルを用いて $AlCu$ 合金膜をエッチングする方法であり、また、印加電極に高周波を印加することによってカーボン材料から発生したカーボン種は、 $AlCu$ 合金膜のエッチング完了後の $TiN/Ti$ エッチングなどにおいて過剰に存在する塩素ラジカル(エッチング種)をスカベンジするために用いられている。すなわち、特許文献1には、カーボン材料から発生したカーボン種を用いて $CF_3$ ラジカルなどのエッチング種を発生させることは開示も示唆もされていない。また、印加電極に印加する電圧を調節することによって、特定のラジカル種を選択的に発生させることも開示されていない。

【特許文献1】特開平11-145118号公報

【非特許文献1】T. Shibano, N. Fujiwara, M. Hirayama, H. Nagata and K. Demizu, Appl. Phys. Lett. 63, 2336 (1993)

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、PFCなどの地球温暖化係数の大きなガスを使用することなく、 $CF_3$ ラジカルなどを発生させることができ、さらに、特定のラジカル種を選択的に発生させることができるラジカル発生方法およびこれを用いたエッチング方法、ならびにラジカル発生装置を提供することを

課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究し、フッ素とカーボン種とをそれぞれ独立に供給し、カーボン種の供給源となるグラファイトなどのカーボン材料に印加するバイアス電圧を制御することによって、高密度で高純度の $\text{CF}_3$ ラジカルが発生すること、また、 $\text{CF}_3$ ラジカルと $\text{CF}_2$ ラジカルと $\text{CF}$ ラジカルとを任意の割合で含有するラジカルを発生させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、以下の(1)～(11)に関する。

【0009】

(1) カーボン材料を内設したチャンバーに $\text{F}_2$ ガスまたは $\text{F}_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入し、該カーボン材料にバイアス電圧を印加することにより該カーボン材料から炭素原子を供給して高密度のラジカルを発生させるラジカル発生方法であって、該カーボン材料に600V以下のバイアス電圧を印加することによって $\text{CF}_3$ ラジカルを選択的に形成させて高純度の $\text{CF}_3$ ラジカルを発生させることを特徴とするラジカル発生方法。

【0010】

(2) 前記炭素原子が前記カーボン材料のマグネトロンスパッタリングにより発生することを特徴とする上記(1)に記載のラジカル発生方法。

【0011】

(3) 前記バイアス電圧が、高周波と低周波を並列に接続した二周波結合マグネトロンにより前記カーボン材料に印加されることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のラジカル発生方法。

【0012】

(4) 前記バイアス電圧が、480～600Vであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のラジカル発生方法。

【0013】

(5) カーボン材料を内設したチャンバーに $\text{F}_2$ ガスまたは $\text{F}_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入し、該カーボン材料にバイアス電圧を印加することにより該カーボン材料から炭素原子を供給して高密度のラジカルを発生させるラジカル発生方法であって、前記チャンバー内に発生したラジカルの赤外吸収スペクトルを測定しながら該カーボン材料に印加するバイアス電圧を調節することによって、 $\text{CF}_3$ ラジカルと $\text{CF}_2$ ラジカルと $\text{CF}$ ラジカルとの割合を任意に制御することを特徴とするラジカル発生方法。

【0014】

(6) 前記炭素原子が前記カーボン材料のマグネトロンスパッタリングにより発生することを特徴とする上記(5)に記載のラジカル発生方法。

【0015】

(7) 前記バイアス電圧が、高周波と低周波を並列に接続した二周波結合マグネトロンにより前記カーボン材料に印加され、かつ該低周波の出力を調節することによって調節されることを特徴とする上記(5)または(6)に記載のラジカル発生方法。

【0016】

(8) 上記(1)～(4)のいずれかに記載のラジカル発生方法により発生させた高純度の $\text{CF}_3$ ラジカルを用いてシリコン酸化膜をエッチングすることを特徴とするシリコン酸化膜のエッチング方法。

【0017】

(9) 上記(5)～(7)のいずれかに記載のラジカル発生方法により発生させた $\text{CF}_3$ ラジカルと $\text{CF}_2$ ラジカルとを含むラジカルを用いてシリコン酸化膜とレジストとからなる膜をエッチングするエッチング方法であり、 $\text{CF}_3$ ラジカル密度と $\text{CF}_2$ ラジカル密度との比( $\text{CF}_3/\text{CF}_2$ )が10以下であることを特徴とするエッチング方法。

【0018】

(10) 印加電極と対向電極とが内设されたチャンバーと、該チャンバーに $F_2$ ガスまたは $F_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給する手段とを有するラジカル発生装置であって、

前記印加電極がカーボン材料からなり、かつ該印加電極には高周波電源と低周波電源とを並列に接続した二周波結合マグネトロンが接続され、

前記チャンバーには、赤外吸収分光装置から照射される I R レーザーが前記印加電極と対向電極との間を通過するように、赤外吸収分光装置が接続されていることを特徴とするラジカル発生装置。

#### 【0019】

(11) 印加電極と基板搭載用電極とが内设されたチャンバーと、該チャンバーに $F_2$ ガスまたは $F_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給する手段とを有するエッチング装置であって、

前記印加電極がカーボン材料からなり、かつ該印加電極には高周波電源と低周波電源とを並列に接続した二周波結合マグネトロンが接続され、

前記基板搭載用電極にはエッチング基板を搭載することができ、

前記チャンバーには、赤外吸収分光装置から照射される I R レーザーが前記印加電極と基板搭載用電極との間を通過するように、赤外吸収分光装置が接続されていることを特徴とするエッチング装置。

#### 【発明の効果】

##### 【0020】

本発明によると、PFCガスなどの温室効果ガスを使用することなく、 $CF_3$ ラジカルを発生させることができるとともに、この $CF_3$ ラジカルを高密度、高純度で発生させることができる。また、 $CF_3$ ラジカルが高密度、高純度で含まれるエッチングガスを使用することによって、シリコン酸化膜( $SiO_2$ 膜)のエッチング速度を向上させることができ、プラズマエッチングプロセスの効率化を図ることができる。

##### 【0021】

また、本発明によると、発生する $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルと $CF$ ラジカルとの割合を任意に調節することができ、 $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルと $CF$ ラジカルとを特定の割合で含有する高密度のラジカルをエッチングガスとして使用することによって、 $SiO_2$ エッチングの選択性を向上させることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0022】

本発明に係るラジカル発生方法およびエッチング方法を図1に示すエッチング装置を用いて説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、内部にカーボン材料が設置されたチャンバーおよびこのチャンバーに $F_2$ ガスまたは $F_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを供給する手段を有し、前記カーボン材料に印加するバイアス電圧を調節できる手段を有するプラズマ発生装置(エッチング装置)であればよい。

##### 【0023】

まず、本発明のラジカル発生方法およびエッチング方法に用いられる装置について説明する。図1は、本発明のラジカル発生方法によりラジカルを発生させることができるエッチング装置の断面図である。このエッチング装置1は、チャンバー11内に印加電極12と基板搭載用電極13からなる平行平板型電極を有している。印加電極12はカーボン材料からなる電極であり、カーボン材料としてはグラファイトが好ましく用いられる。この印加電極12は、高周波電源14と低周波電源15とを並列に接続した二周波マグネトロンが接続されている。印加電極12には、この二周波マグネトロンから高周波(13.56MHz)と低周波(450kHz)の2種類の周波が供給される。基板搭載用電極13には、エッチング基板17を設置することができ、2MHzのバイアス電圧を印加することができる。なお、本明細書において、基板搭載用電極13を単に「対向電極」ということもある。

##### 【0024】

本発明に係るラジカル発生装置およびエッチング装置は、図1に示すような平行平板型電極を有する装置に限定されるものではなく、たとえば、図2に示すように、チャンバー11の内壁にカーボン材料からなる印加電極12を設置し、チャンバー内部に基板搭載用電極13を設置した装置でもよい。

#### 【0025】

チャンバー11には、 $F_2$ ガス等を導入するためのガス供給口18、エッチング後の排ガスを排出するためのガス排出口19、赤外吸収スペクトル測定用窓20を有している。また、チャンバー11には、チャンバー内のラジカル種の赤外吸収スペクトルが測定できるように赤外吸収分光装置が接続されている。具体的には、この赤外吸収分光装置から照射されたIRレーザーが窓20からチャンバー11内に入射し、印加電極12と基板搭載用電極13との間を通過して検出器により検出されるように、チャンバー11と赤外吸収分光装置とが接続されている。

#### 【0026】

次に、本発明に係るラジカル発生方法およびエッチング方法について説明する。

#### 【0027】

まず、内部を減圧したチャンバー11にフッ素原子の供給源として $F_2$ ガスまたは $F_2$ ガスを含む混合ガスを導入する。このときのチャンバー内の圧力は、 $10^{-4} \sim 10^2$  Paが好ましい。 $F_2$ ガスとしては、ボンベに充填された市販のフッ素ガスを用いることもできるが、 $K_3NiF_7$ 、 $CoF_3$ などの固体ソースを加熱することによって発生する $F_2$ ガスを用いることが好ましい。市販のフッ素ガスでは、安全面から100%の $F_2$ ガスを得ることが困難であったが、この固体ソースを $F_2$ の供給源として用いると100%の $F_2$ ガスを得ることができる。また、この100%の $F_2$ ガスをアルゴンなどの不活性ガスと混合することによって任意の濃度の $F_2$ 混合ガスを適宜調製することができる。この混合ガス中の $F_2$ ガス濃度は、1～50体積%が好ましい。

#### 【0028】

次に、カーボン材料からなる印加電極12に高周波(13.56 MHz)を印加してチャンバー内に高密度のプラズマを発生させる。このときの電子密度は印加する高周波の出力を調整することによって適宜調整することができる。カーボン種はこのプラズマ中でのカーボン材料のマグネトロンスパッタリングにより供給される。

#### 【0029】

さらに、前記二周波結合マグネトロンにより、印加電極12(カーボン材料)に低周波(450 kHz)も印加して印加電極12のバイアス電圧を調節する。このバイアス電圧の調節によって印加電極12に入射するイオンのエネルギーを制御することができる。本発明に係る第一のラジカル発生方法では、このバイアス電圧を600 V以下、好ましくは480～600 Vに調節する。その結果、 $CF_3$ ラジカルを選択的に発生させることができ、高密度かつ高純度の $CF_3$ ラジカルを得ることができる。具体的には、密度が $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 以上、純度が85%以上の $CF_3$ ラジカルを得ることができる。なお、ラジカル密度は赤外吸収分光法により測定した値である。

#### 【0030】

本発明に係る第二のラジカル発生方法は、前記バイアス電圧を適宜調節することによって、 $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルと $CF$ ラジカルとを任意の割合で含有するラジカルを発生させることができる方法である。具体的には、赤外吸収分光法を用いてチャンバー内のラジカル密度を測定し、この測定されたラジカル密度に基づいてカーボン材料(印加電極12)に印加するバイアス電圧を、低周波の出力を調節することによって制御し、発生する $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルと $CF$ ラジカルとの割合を制御する。ラジカル密度の測定は、赤外吸収分光装置を用いて、チャンバー11の窓20からIRレーザー(赤外レーザー)21を照射してチャンバー内に存在するラジカル種の赤外吸収スペクトルを測定する。得られた赤外吸収スペクトルからチャンバー内に存在する $CF_3$ ラジカル( $1262.10 \text{ cm}^{-1}$ )と $CF_2$ ラジカル( $1132.75 \text{ cm}^{-1}$ )と $CF$ ラジカル( $1308.49 \text{ cm}^{-1}$ および $1308.50 \text{ cm}^{-1}$ )の密度を算出する。

## 【0031】

本発明に係る第二のラジカル発生方法によると、印加電極12に印加するバイアス電圧を任意に調節できるとともに、チャンバー内に存在する $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルと $CF$ ラジカルの密度を随時測定してこれらの割合を算出することができ、 $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルと $CF$ ラジカルとが任意の割合で存在するラジカルを発生させることができる。

## 【0032】

本発明に係る第一のエッチング方法は、上記第一のラジカル発生方法により発生させた高純度の $CF_3$ ラジカルを用いてシリコン酸化膜( $SiO_2$ 膜)を有するエッチング基板をエッチングする方法である。エッチング基板17を基板搭載用電極13に設置し、高周波電源16を用いて基板搭載用電極13に周波数2MHzの高周波を印加して、基板のバイアス電圧が0Vとなるように調整する。この状態で、上記の第一のラジカル発生方法によりチャンバー内に高密度、高純度のラジカルを発生させて $SiO_2$ 膜をエッチングする。

## 【0033】

このように第一のラジカル発生方法により発生させた高純度の $CF_3$ ラジカル、たとえば純度85%以上の $CF_3$ ラジカルを用いることによって、 $SiO_2$ のエッチング速度を向上させることができる。

## 【0034】

本発明に係る第二のエッチング方法は、上記第二のラジカル発生方法において印加電極12に印加するバイアス電圧を増加させることにより得られるラジカルであって、 $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルとの密度比が10以下のラジカルを用いて、 $SiO_2$ 膜とレジストとからなる膜をエッチングする方法である。たとえば、エッチング基板17として $SiO_2$ 膜とレジスト膜とからなる膜( $SiO_2$ /レジスト膜)を有する基板を基板搭載用電極13に設置し、高周波電源16を用いて基板搭載用電極13に周波数2MHzの高周波を印加して、基板のバイアス電圧が0Vとなるように調整する。この状態で、上記の第二のラジカル発生方法において印加電極12に印加するバイアス電圧を増加させ、高密度の $CF_3$ ラジカルを含有し、 $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルとの密度比が10以下のラジカルを発生させる。このようなラジカルを用いて $SiO_2$ /レジスト膜をエッチングすると、 $SiO_2$ のエッチング速度は増大するが、レジストのエッチング速度を低下する。その結果、 $SiO_2$ /レジスト膜のエッチングにおける $SiO_2$ エッチング選択性が向上する。

## 【0035】

印加電極12に印加するバイアス電圧は、通常700V以上、好ましくは800V以上、より好ましくは900V以上である。バイアス電圧を上記範囲、特に900V以上にすることによって、 $CF_3$ ラジカルと $CF_2$ ラジカルとの密度比が通常10以下、好ましくは5以下、より好ましくは3以下となり、 $SiO_2$ /レジスト膜のエッチングにおける $SiO_2$ エッチング選択性が向上する。このように、 $SiO_2$ エッチング選択性が向上することによって、 $SiO_2$ /レジスト膜を有する基板において、コンタクトホールの垂直加工が可能となる。

## 【0036】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、この実施例により何ら限定されるものではない。

## 【実施例1】

## 【0037】

図1に示すエッチング装置を用いて上記方法に従って、下記の条件でラジカルを発生させ、 $SiO_2$ /レジストを有するエッチング用基板の $0.6\mu m$ コンタクトホールにおけるエッチングを行なった。結果を図3および図4に示す。

## 【0038】

フッ素供給源： $F_2/Ar=5/95$  sccmの混合ガス

印加電極：グラファイト電極

下部電極：ステンレス(SUS)電極

高周波電源: 周波数 13.56 MHz、出力 1500 W

低周波電源: 周波数 450 kHz、出力 0~550 W

チャンバー内圧力: 4 Pa

電子密度:  $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$

下部電極用電源: 周波数 2 MHz

基板バイアス電圧: 0 V

(ラジカル密度の測定方法)

チャンバー内に IR レーザーを照射し、 $\text{CF}_3$  ラジカル ( $1262.10 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{CF}_2$  ラジカル ( $1132.75 \text{ cm}^{-1}$ )、 $\text{CF}$  ラジカル ( $1308.49 \text{ cm}^{-1}$  および  $1308.50 \text{ cm}^{-1}$ ) の赤外吸収スペクトルによりチャンバー内での各ラジカルの密度を測定した。

#### 【0039】

(エッチング速度の測定方法)

レジストをマスクとして  $\text{SiO}_2$  膜をエッチングした後、得られた基板を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、レジストと  $\text{SiO}_2$  膜の厚さをそれぞれ測定して、両者のエッチング速度を算出した。

#### 【0040】

図3によると、印加電極に印加したバイアス電圧を 600 V 以下に調整することによって、 $\text{CF}_3$  ラジカルを高密度 ( $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  以上) かつ高純度 (85% 以上) で発生させることができた。また、チャンバー内に存在するラジカルの赤外吸収スペクトルを測定しながら、印加電極に印加するバイアス電圧を適宜調節することによって、チャンバー内に存在する  $\text{CF}_2$  ラジカルの密度を変化させることができ、 $\text{CF}_3$  ラジカルと  $\text{CF}_2$  ラジカルと  $\text{CF}$  ラジカルの比率を制御できることが確認された。

#### 【0041】

図4によると、印加電極に印加したバイアス電圧の増加とともに、 $\text{SiO}_2$  膜のエッチング速度は増大したが、レジスト膜のエッチング速度は低下した。その結果、上部電極に印加するバイアス電圧を増加させることによって、 $\text{SiO}_2$ /レジスト膜における  $\text{SiO}_2$  エッチング選択性を向上できることが確認された。

【産業上の利用可能性】

#### 【0042】

本発明は、 $\text{CF}_3$  ラジカルを選択的に発生させて  $\text{SiO}_2$  膜のエッチング速度を増大させることができ、半導体装置の製造効率を向上させることができる。また、 $\text{CF}_3$  ラジカルと  $\text{CF}_2$  ラジカルの密度比を変化させて  $\text{SiO}_2$ /レジスト膜における  $\text{SiO}_2$  エッチング選択性を向上させることができ、半導体装置を高精度で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

#### 【0043】

【図1】 図1は、本発明に係るエッチング装置の断面図である。

【図2】 図2は、本発明に係るエッチング装置の断面図である。

【図3】 図3は、発生したラジカル密度とカーボン材料に印加したバイアス電圧の関係を示すグラフである。

【図4】 図4は、発生した  $\text{SiO}_2$ /レジスト膜におけるエッチング速度および  $\text{SiO}_2$  選択率とカーボン材料に印加したバイアス電圧の関係を示すグラフである。

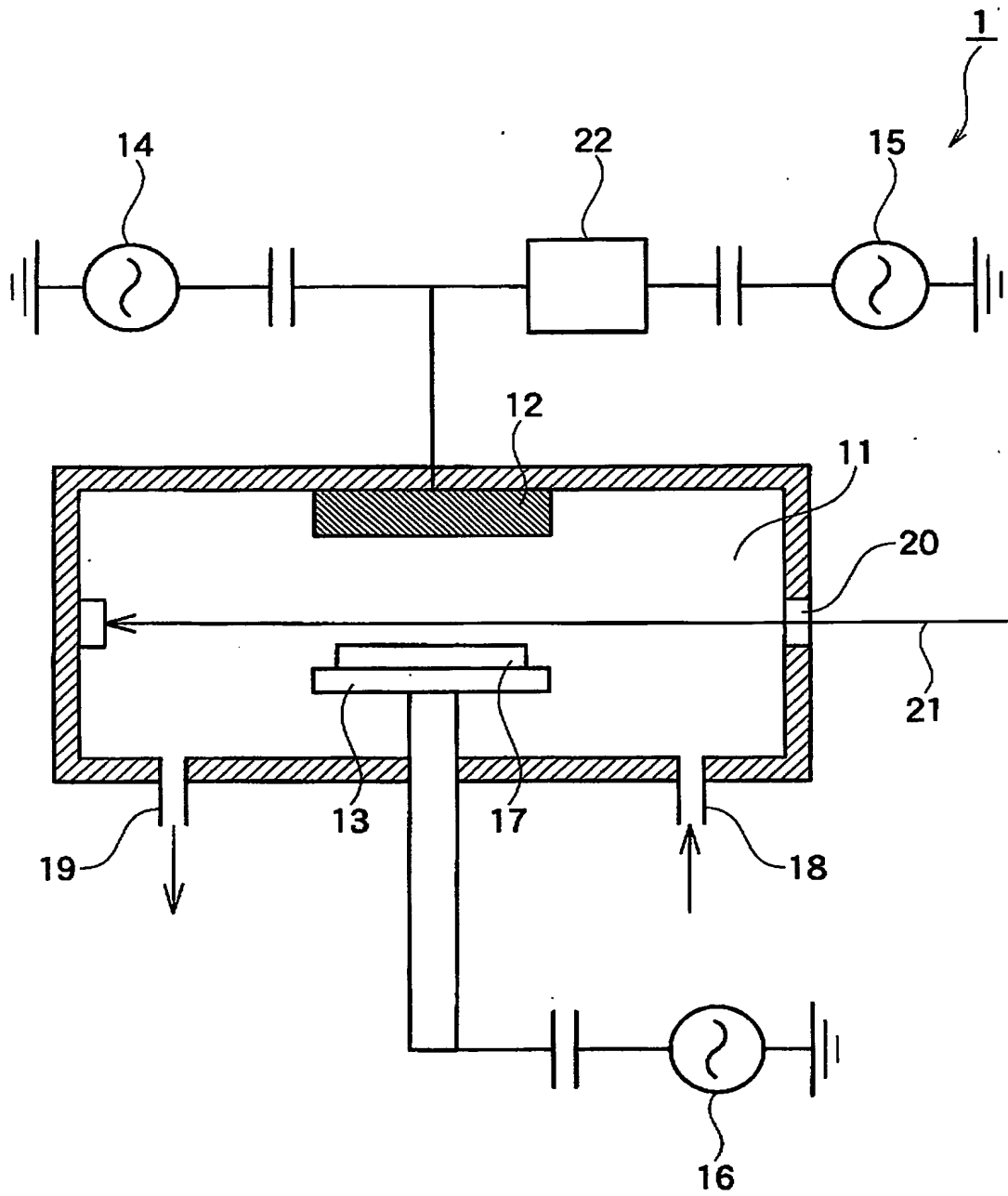
【符号の説明】

#### 【0044】

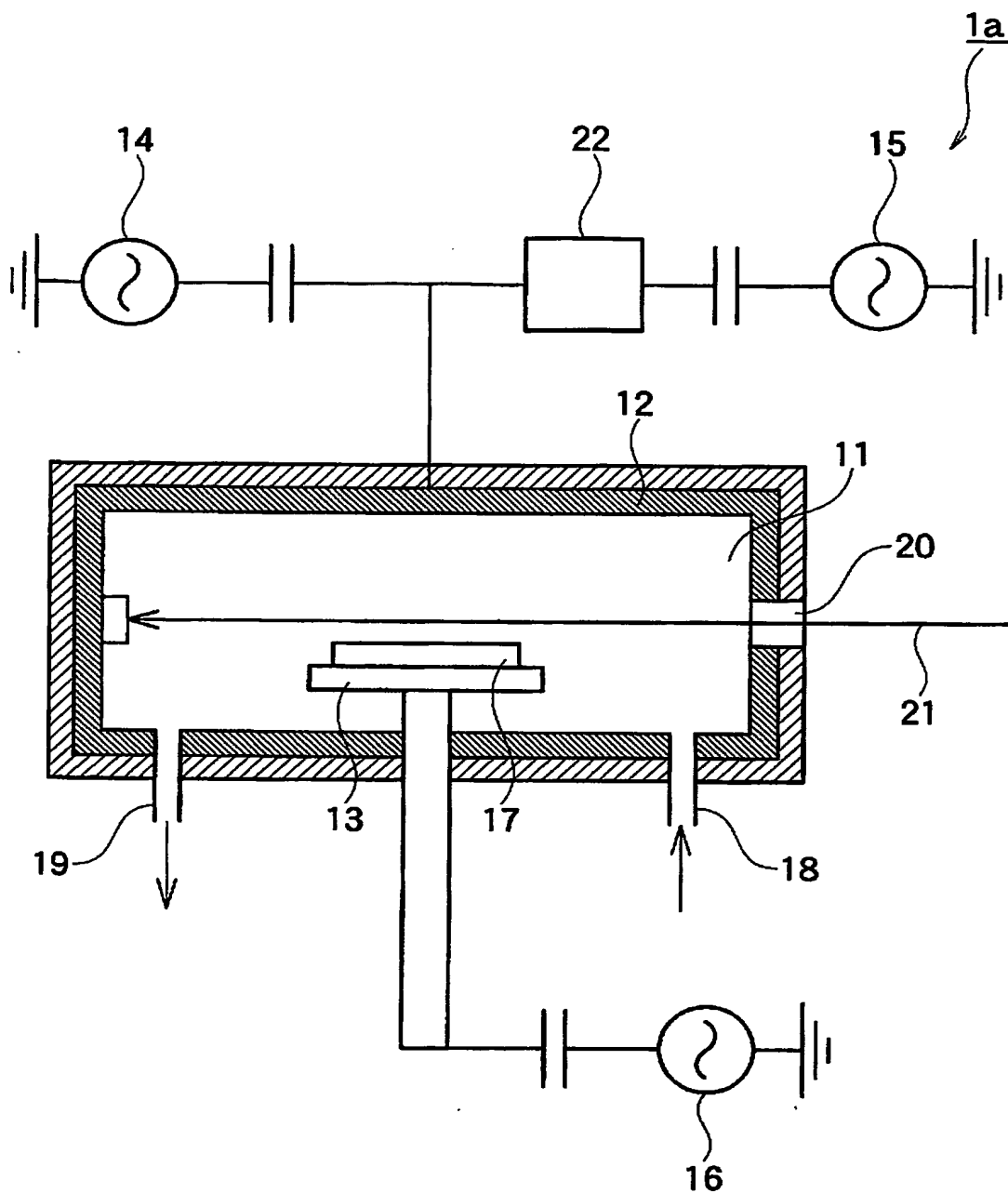
- 1 エッチング装置
- 11 チャンバー
- 12 印加電極 (カーボン材料)
- 13 基板搭載用電極
- 14 印加電極用高周波電源
- 15 低周波電源

- 1 6 基板搭載電極用高周波電源
- 1 7 エッチング基板
- 1 8 ガス供給口
- 1 9 ガス排出口
- 2 0 赤外吸収スペクトル測定用窓
- 2 1 I R レーザー
- 2 2 低域フィルター

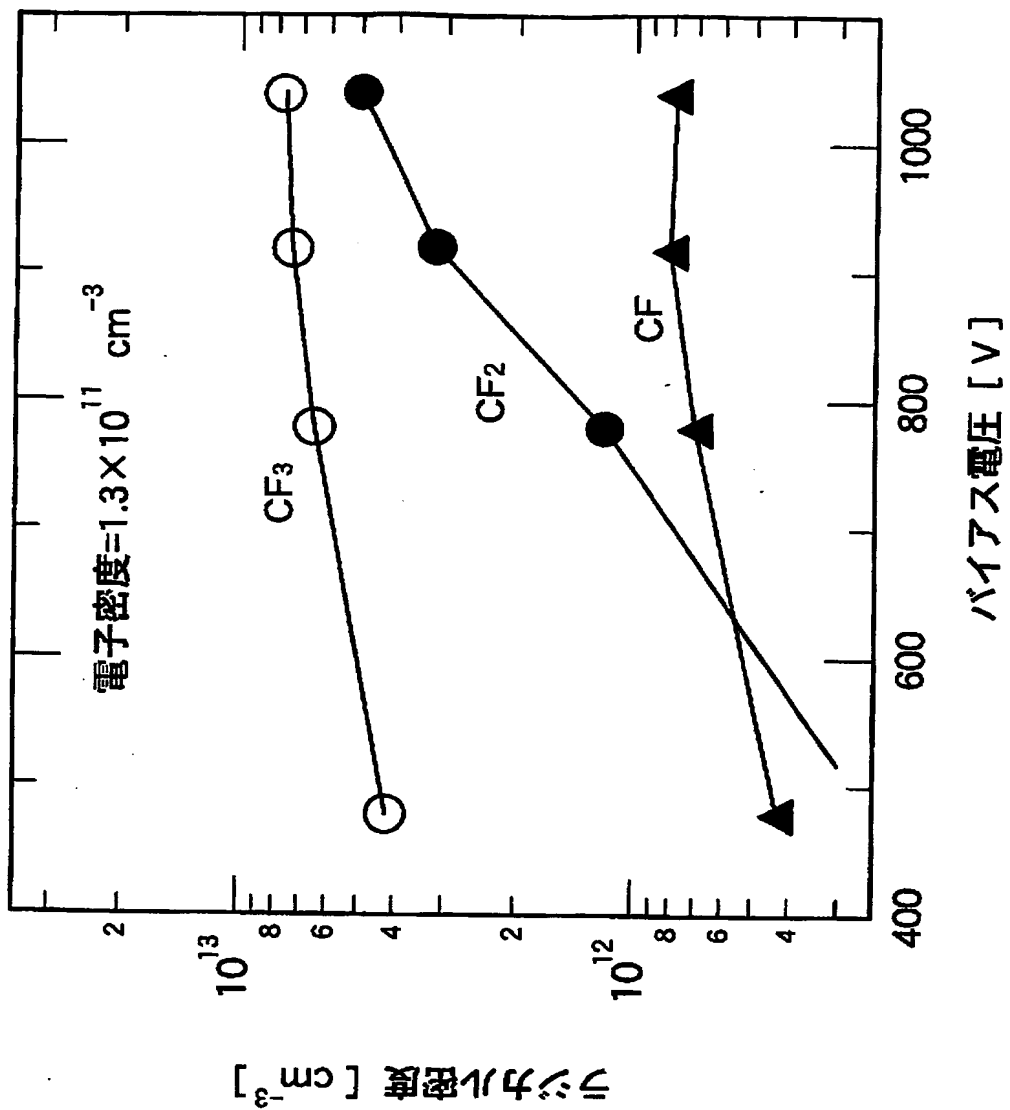
【書類名】 図面  
【図 1】



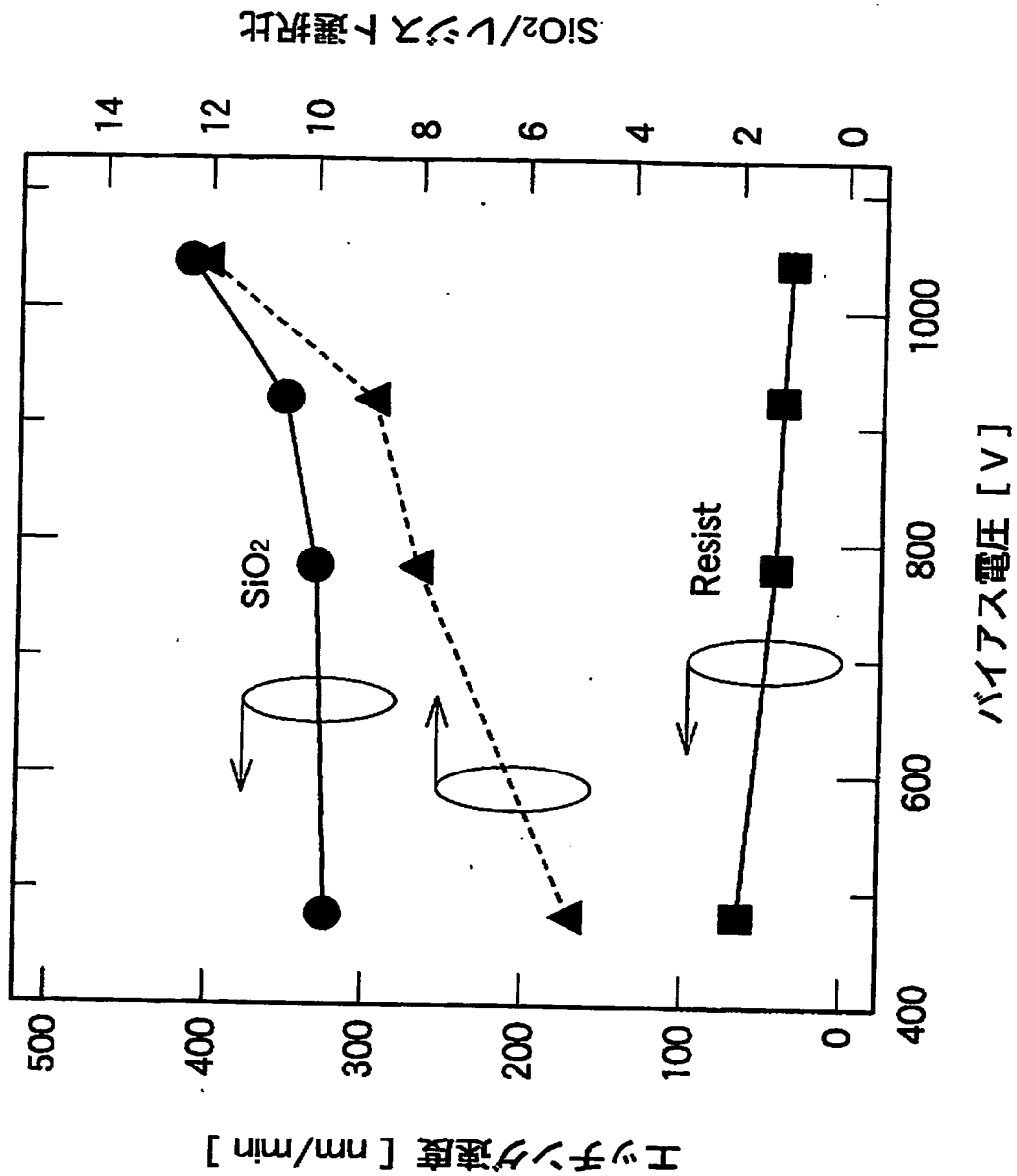
【図 2】



【図 3】



【図4】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 地球温暖化係数の大きなガスを使用することなく、 $\text{CF}_3$ ラジカルなどを発生させることができ、さらに、特定のラジカル種を選択的に発生させることができるラジカル発生方法およびこれを用いたエッチング方法、ならびにラジカル発生装置を提供すること。

【解決手段】 カーボン材料を内設したチャンバーに $\text{F}_2$ ガスまたは $\text{F}_2$ ガスと不活性ガスとの混合ガスを導入し、該カーボン材料にバイアス電圧を印加することにより該カーボン材料から炭素原子を供給して高密度のラジカルを発生させるラジカル発生方法であって、前記チャンバー内に発生したラジカルの赤外吸収スペクトルを測定しながら該カーボン材料に印加するバイアス電圧を調節することによって、 $\text{CF}_3$ ラジカルと $\text{CF}_2$ ラジカルと $\text{CF}$ ラジカルとの割合を任意に制御できることを特徴とするラジカル発生方法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 8 1 5 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 0 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016920

International filing date: 09 November 2004 (09.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-381583  
Filing date: 11 November 2003 (11.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse